

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-166509

(43)Date of publication of application : 14.06.1994

(51)Int.Cl. C01B 31/02
C01B 21/082
C01B 25/08
C01B 31/30

(21)Application number : 04-318266

(71)Applicant : MITSUBISHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 27.11.1992

(72)Inventor : YOSHIDA TOYONOBU
EGUCHI KEISUKE
YOSHIE KENICHI
KASUYA SHIGEAKI

(54) PRODUCTION OF HETEROATOM-CONTAINING FULLERENE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for producing heteroatom-contg. fullerenes continuously in large quantities.

CONSTITUTION: The objective fullerenes can be obtained by introducing (A) simple substance (s) of at least one kind of element selected from metallic elements, boron, nitrogen, phosphorus and silicon, or (B) compound(s) of such element(s) and (C) a carbonaceous material into a hot plasma zone to effect evaporative decomposition followed by deposition again.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-166509

(43)公開日 平成6年(1994)6月14日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B	31/02	1 0 1 Z		
	21/082	K		
	25/08	F		
	31/30			

審査請求 未請求 請求項の数5(全 5 頁)

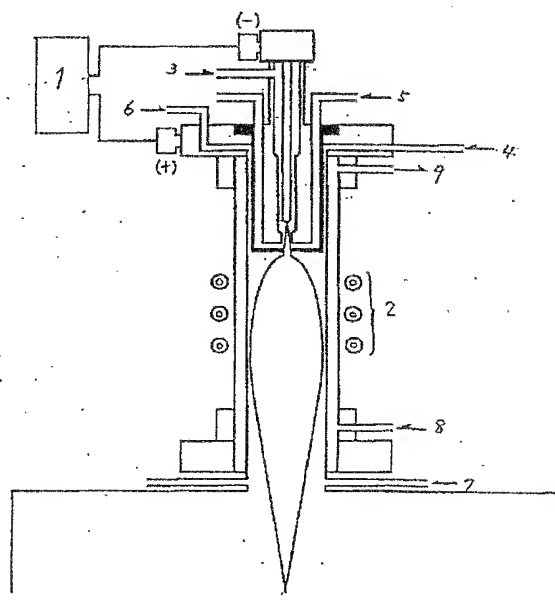
(21)出願番号	特願平4-318266	(71)出願人	000005968 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成4年(1992)11月27日	(72)発明者	吉田 豊信 東京都文京区西片二丁目6番2号
		(72)発明者	江口 敬祐 東京都文京区根津一丁目4番2号
		(72)発明者	吉江 建一 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内
		(72)発明者	柏谷 重明 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内
		(74)代理人	弁理士 長谷川 曉司

(54)【発明の名称】 ヘテロ原子含有フラーレン類の製造方法

(57)【要約】

【目的】連続的にかつ大量にヘテロ原子含有フラーレン類を生成する方法を提供する。

【構成】金属元素、ホウ素、窒素、リンおよびケイ素からなる群から選ばれる1種以上の元素の単体またはその化合物および炭素質原料を熱プラズマ帯域に導入して蒸発分解させた後再析出させることを特徴とするヘテロ原子含有フラーレン類の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属元素、ホウ素、窒素、リンおよびケイ素からなる群から選ばれる1種以上の元素の単体またはその化合物並びに炭素質原料を熱プラズマ帯域に導入して蒸発分解させた後再析出させることを特徴とするヘテロ原子含有フラーレン類の製造方法。

【請求項2】 炭素原子のみから構成されるフラーレン類に、ヘテロ原子が付け加わってなるフラーレン類が製造されることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 炭素原子のみから構成されるフラーレン類の一部の炭素原子がヘテロ原子と置換してなるフラーレン類が製造されることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項4】 前記ヘテロ原子がホウ素、窒素、リンおよびケイ素からなる群から選ばれる1種以上の元素であることを特徴とする請求項2又は3記載の製造方法。

【請求項5】 前記元素の単体またはその化合物並びに炭素質原料が、粒径 $100\mu\text{m}$ を超える粒子を実質的に含まず、且つ浮遊状態で熱プラズマ帯域に導入されることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ヘテロ原子含有フラーレン類の製造方法に関するものである。ヘテロ原子含有フラーレン類は、高潤滑剤、高硬度材料、触媒担体、半導体材料などへの応用が期待されている。

【0002】

【従来技術】ヘテロ原子含有フラーレン類は“The Journal of Physical Chemistry”1991年95巻7564ページにおいてその存在が報告された。報告によれば金属酸化物と黒鉛粉をピッチで練り合わせて混合し、成型した後 1200°C 程度の温度で焼成炭化した電極を用いてアーク放電させ、発生する蒸気から生成するすす中に、金属を含有するフラーレン類が生成しており、フラーレンと同じくトルエンなどで抽出した液より、晶析生成させることによって分離される。またMaterials science Proceedings 1991年206巻627ページにおいては、金属酸化物を同じくピッチを用いて黒鉛粉と練り合わせ、焼成炭化したターゲットを用いたレーザー蒸発法においても、金属含有フラーレンの生成が質量スペクトルによって確認された。

【0003】これらの方法では、生成可能な金属含有フラーレン類はきわめて微量である。金属としては、Y、La、Sc、K、Csなどが選ばれ、これらの酸化物ないし塩類が用いられる。これらの金属はフラーレン類の特に C_{82} に含まれることが言われており、空気中でも分解しにくく安定的に存在することも報告されている。またこれ以外の C_{60} 、 C_{70} にも微量ではあるが含まれてい

ることが報告されている。これらの金属が閉殻構造の中に含まれているかどうかは議論が残されているが、仮に外側にあったとしてもきわめて安定なものであることは疑いが無い。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上述の方法では、生成量がきわめて微量である。またこれらはバッチ法であり、工業的生産には不向きである。従って、現状では物性測定すらおぼつかない状況であって、金属含有フラーレン類を機能性の薄膜や反応中間体等として用いるためには、大量にかつ安価に製造する方法が必要である。

【0005】本発明者等は、上述の課題を解決すべく鋭意検討した結果、金属元素、ホウ素、窒素、リンおよびケイ素からなる群から選ばれる1種以上の元素の単体またはその化合物および炭素質原料を熱プラズマ帯域に導入して蒸発分解させた後再析出させることにより、ヘテロ原子含有フラーレン類を連続的にかつ大量に生成させることが可能であることを見出し本発明に到達した。

【0006】即ち、本発明の目的は、工業的有利にヘテロ原子含有フラーレン類を提供することに存する。

【0007】

【課題を解決するための手段】しかしかかる本発明の目的は、金属元素、ホウ素、窒素、リンおよびケイ素からなる群から選ばれる1種以上の元素の単体またはその化合物並びに炭素質原料を熱プラズマ帯域に導入して蒸発分解させた後再析出させることにより容易に達成される。

【0008】以下、本発明をより詳細に説明する。本発明に用いられる炭素質原料としては、主として炭素からなる物質なら特に限定されず、場合によっては、水素または、酸素など炭素以外の元素を含有していてもよいが、炭素の含有率が高い物質が好適に用いられる。具体的には、カーボンブラック、黒鉛粉、炭素繊維、石炭粉、活性炭粉、木炭粉及びコークス等が挙げられる。好ましくは、 H/C および O/C が小さい炭素質原料、すなわち H/C 、 $\text{O}/\text{C} < 10^{-2}$ （モル比）である原料を用いると、ヘテロ原子含有フラーレン類を一層高収率で得ることが出来る。このような原料としては、黒鉛化カーボンブラック、黒鉛粉、黒鉛化炭素繊維等が挙げられる。

【0009】また、金属元素としては、イオン半径が小さい元素が好ましく、具体的にはリチウム、カリウム、ナトリウム、ルビジウム、セシウム等のアルカリ金属、スカンジウム、イットリウム、ランタン等のIIIa族金属、ネオジム、サマリウム、ユウロピウム、テルビウム、イッテルビウム等のランタノイド、あるいはチタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛等の第4周期の遷移金属等が挙げられる。これらの金属元素は、単体として用いても、酸化物、ハ

ロゲン化物、炭酸塩、重炭酸塩、シュウ酸塩、硫化物、硫酸塩、硝酸塩等の化合物として用いてもよい。これらの金属元素の単体または化合物を用いた場合、炭素原子のみから構成されるフラーレン類に、ヘテロ原子が付け加わってなるフラーレン類が製造される。

【0010】一方、ホウ素、窒素、リンおよびケイ素からなる群から選ばれる元素の単体または化合物を用いた場合、炭素原子のみから構成されるフラーレン類に、ヘテロ原子が付け加わってなるフラーレン類が製造されることもあるが、これらの元素は周期律表上で炭素に非常に近い位置を占める元素であり、性質が炭素と類似するので、フラーレン類の炭素原子と置き換わることが多い。従って、炭素原子のみから構成されるフラーレン類の一部の炭素原子がヘテロ原子と置換してなるフラーレン類が製造されることとなる。

【0011】具体的には、単体ホウ素、窒素ガス、単体リン、ケイ素の他、炭化ホウ素、窒化ホウ素、ホウ酸、ジボラン、塩化ホウ素、ボラジンや、アンモニア、ピリジン、キノリン等の窒素含有炭化水素、一酸化窒素、二酸化窒素等の窒素酸化物、リン酸、ホスフィン、リン化ホウ素、シリカ、モノシラン、ジシラン、モノクロロシラン、ジクロロシラン、トリクロロシラン、トリメチルシラン、トリエチルシラン等酸素、水素、炭素および/またはハロゲンとの化合物が好ましい。

【0012】そしてこれらの金属元素、ホウ素、窒素、リンおよびケイ素からなる群から選ばれる1種以上の元素の単体またはその化合物並びに炭素質原料を熱プラズマ帯域に導入して蒸発分解させた後再析出させることによりヘテロ原子含有フラーレン類を製造する。金属元素、ホウ素、窒素、リンおよびケイ素からなる群から2種以上を同時に熱プラズマ域に導入した場合にも特に支障なくヘテロ原子含有フラーレン類を製造できることは言うまでもない。

【0013】これらの元素の単体または化合物および炭素質原料の形態は、粉体でも、繊維状でも、また、昇華性の高い有機金属化合物をガス化して導入する場合や窒素ガスを用いる場合の様に気体であってもよく、更には、液状の化合物をミストとして用いてもよい。即ち、熱プラズマ中で加熱することによって容易に蒸発するものである限り特に限定されないが、そのためにはこれらの原料中にした粒子径(JIS K-0302-1989 排ガス中のダスト粒径分布の測定方法に準拠して測定)が $100\mu\text{m}$ 以上の粒子を実質的に含まないことが好ましい。より好ましくは $20\mu\text{m}$ 未満の粒子を60wt%以上含むこと、最も好ましくは $10\mu\text{m}$ 未満の粒子を60wt%以上含むような浮遊状態のまま熱プラズマ内に導入される方がよい。通常の粉体は凝集状態で存在するので上記のような微細な粒子を浮遊させるにはジェット粉砕機や高速回転翼を用いた分散機を介して、必要ならばサイクロンなどの分級機を組み合わせる方法があ

る。

【0014】本発明で用いる熱プラズマの発生源は、炭素を蒸発させるのに充分な程度に、高温で、熱伝導率及び滞留時間が大きい熱プラズマを発生させるものである限り特に限定されず、具体的にはDCジェット、高周波誘導結合型プラズマ、あるいはDCジェットと高周波誘導結合型のハイブリッドタイプ、2つないし3つの高周波誘導結合型プラズマが直列に配置したハイブリッドタイプ等が挙げられる。

【0015】これらのプラズマ発生源を用いれば、 $4000-20000^{\circ}\text{C}$ で熱伝導率、滞留時間とも充分に大きい熱プラズマを発生させることができ、昇華点約 3550°C の炭素は容易に蒸発する。又、ほとんど全ての金属や金属化合物も分解蒸発し、金属イオンの蒸気を発生する。ただし、本発明においては、同じ熱プラズマであっても、熱伝導率が高く、滞留時間が長いものである方が、炭素源および金属や金属化合物の蒸発効率を高め、かつ金属含有フラーレンの析出効率も向上できる点で好ましく、そのためには系の圧力が 10 torr 以上、より好ましくは 50 torr 以上とするのが好ましい。一方系の圧力が高すぎると逆にプラズマの発生が阻害されるので、 2 atm 以下、より好ましくは 1.5 atm 以下が好ましい。

【0016】又、上記の熱プラズマ発生源の中でも、より滞留時間の長い点で、高周波誘導結合型のプラズマまたはそれとDCジェットもしくは小型の高周波誘導結合型プラズマを重ねさせたハイブリッドプラズマが好ましい。炭素原料および金属または金属化合物の導入量の下限は充分な量の金属含有フラーレンが析出回収できる量であり、上限はプラズマが消失せず、かつ蒸発するにたる充分な熱量を得ることが出来る程度であればよい。上限は、熱プラズマ流帯域を形成させる入力パワー及びプラズマの発生方式に左右されるが、例えば高周波誘導型プラズマでは、入力パワーが 20 KW の場合には 10 g/min 以下、 50 KW の場合には 100 g/min 以下であればよい。

【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、下記実施例により限定されるものではない。

<実施例1>図-1に示すハイブリッド型プラズマ反応装置において入力パワーはDCアーク1に 5 KW 、高周波アーク2に 17 KW (4 MHz)とした。DCアーク用にガス導入口3から旋回流でアルゴンを 26 Nl/min 、ガス導入口4から、半径方向にアルゴンを 12 Nl/min およびヘリウムを 14 Nl/min 予混合してガス導入口6からそれぞれ導入した。下流にはフィルターを設置し流量調節バルブを介して真空ポンプに接続し、バルブの開度調整により系内圧力を 600 torr に保った。

【0018】原料はカーボンブラック（三菱化成社製#4000B）を 2 g/min 、 Y_2O_3 を 0.4 g/min で同時に 10 Nl/min の Ar 気流に同伴させ、この粒子含有ガスを金属板に衝突分散後、重力分級槽で $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子を除去した後、プラズマ上部の微粉導入口5より導入した。このガス中の浮遊粒子の粒径をJIS K-0302-1989に基づいて測定したところ $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満の粒子が75%含まれることが分かった。カーボンブラックおよび Y_2O_3 はプラズマ中で完全に分解し下流にて炭素質および金属含有炭素質および金属化合物が再析出する。

【0019】生成物は下流のチャンバー壁の付着分およびさらに下流に設置したフィルターでの捕集分を回収した。これをトルエンで抽出したところ赤紫色の抽出物を得た。この抽出物にはイットリウムが含まれていることがESR及び元素分析によって確認され、かつField Desorption Mass spectrometerで調べたところ、720 (C60)、840 (C70)、1008 (C84)、1080 (C90) amu、などのフラレーン類のピークと共に YC_{82} 相当の 1073 amu 、 Y_2C_{82} 相当の 1162 amu のピーク、さらに Y_2C_{84} 相当の 1186 amu のピークが現れた。

【0020】 YC_{82} 、 Y_2C_{82} 、 Y_2C_{84} の回収率は回収フラレーン類の総重量和に対してそれぞれ約2%であった。

<実施例2>原料として三菱化成社製のカーボンブラック#4000Bに炭酸カルシウムを5%混合したものをを用いたほかは実施例1と同様の実験を行った。その結果、回収固体中から約2%のトルエン抽出物を得た。この抽出物にはカルシウムが含まれていることが元素分析によって確認され、かつ質量スペクトル分析によって CaC_{60} 、 Ca_2C_{62} 、 CaC_{66} 、 CaC_{78} 、 CaC_{84} 、 Ca_2C_{82} のピークが検出された。

【0021】<実施例3>原料として三菱化成社製のカーボンブラック#4000Bに金属イットリウム粉を5%混合したものをを用いたほかは実施例1と同様の実験を行った。その結果、回収固体中から約3%のトルエン抽出物を得た。この抽出物にはイットリウムが含まれていることがESRおよび元素分析によって確認され、かつ質量スペクトル分析によって YC_{82} 、 Y_2C_{82} 、 Y_2C_{84} 、 YC_{60} 、相当のピークが検出された。

【0022】<実施例4>原料として三菱化成社製のカーボンブラック#4000Bに鉄粉を5%混合したものをを用いたほかは実施例2と同様の実験を行った。その結果、回収固体中から約3%のトルエン抽出物を得た。この抽出物には鉄が含まれていることが元素分析によって確認され、かつ質量スペクトル分析によって FeC_{60} 、 FeC_{72} 、 FeC_{80} 、 Fe_2C_{82} 、相当のピークが検出された。

【0023】<実施例5>原料として三菱化成社製のカーボンブラック#4000Bに六方晶窒化ほう素を2%混合したものをを用いたほかは実施例1と同様の実験を行った。その結果、回収固体中から約5%のトルエン抽出物を得た。この抽出物にはほう素が含まれていることが元素分析によって確認され、かつ質量スペクトル分析によって C_{59}B 、 C_{58}B_2 、 C_{57}B_3 、 C_{56}B_4 、相当のピークが検出された。

【0024】<実施例6>原料として三菱化成社製のカーボンブラック#4000Bを用い、プラズマ中のアルゴン 25 Nl/min に 0.1 Nl/min の窒素を混合してガス導入口4から導入し、また半径方向にアルゴンを 23 Nl/min ガス導入口6から導入下ほかは、実施例1と同様の実験を行った。その結果、回収固体中から約5%のトルエン抽出物を得た。この抽出物には窒素が含まれていることが元素分析によって確認され、かつ質量スペクトル分析によって C_{59}N 、 C_{58}N_2 、 C_{57}N_3 、 C_{56}N_4 、相当のピークが検出された。

【0025】

【発明の効果】本発明によって、連続的にかつ大量にヘテロ原子含有フラレーン類を生成することが可能となり、触媒、電子材料、反応試薬、光学材料などに利用可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明に用いたハイブリッドプラズマ反応器の模式図である。

【符号の説明】

- 1---DCアーク
- 2---高周波アーク
- 3, 4, 5, 6, 7---ガス導入口
- 8---冷却水導入管
- 9---冷却水配水管

【図1】

